

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-154820
(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

C01B 33/18
G03G 5/05
G03G 5/147
G03G 9/08

(21)Application number : 2000-348537

(71)Applicant : NIPPON AEROSIL CO LTD

(22)Date of filing : 15.11.2000

(72)Inventor : MUROTA MASAMICHI
KINO HIROKUNI

(54) AMORPHOUS FINE SILICA PARTICLE AND ITS APPLICATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an amorphous fine silica particle having excellent flowability and stable and high triboelectricity.

SOLUTION: The amorphous fine silica particle is manufactured by the flame hydrolysis of a silicon compound and has 0.1–0.7 μm average particle diameter (median diameter), 5–30 m^2/g BET specific surface area, the dispersion coefficient (z) of ≤ 40 and $\geq 20 \mu\text{C}/\text{m}^2$ absolute value of triboelectric charge quantity to the BET specific surface area.

【物件名】

刊行物2

刊行物2

(10)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特願2002-154820

(P2002-154820A)

(43)公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51)Int.Cl' C01B 33/18

識別記号

F I
C01B 33/18テキスト(参考)
Z 2H005
C 2H068G08G 5/05
5/147
9/08104
503
368G03G 5/05
5/147
9/08104A 4G072
503
368

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-348537(P2000-348537)

(71)出願人 390018740

日本エアロジル株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目3番1号

(22)出願日

平成12年11月15日 (2000.11.15)

(72)発明者 室田 正道

三重県四日市市三田町3番地 日本エアロ

ジル株式会社四日市工場内

(72)発明者 城野 博州

三重県四日市市三田町3番地 日本エアロ

ジル株式会社四日市工場内

(74)代理人 100088719

弁理士 千葉 博史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非晶質微細シリカ粒子とその用途

【添付書類】

(57)【要約】

【課題】 流動性に優れ、安定で高い摩擦帶電性を有する非晶質微細シリカ粒子を提供する。

【解決手段】 硅素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径)0.1～0.7μm、BET比表面積5～30m²/gであり、分散係数(z)が4.0以下、BET比表面積に対する摩擦帶電量の絶対値が20μC/m²以上であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硅素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径)0.1～0.7μm、BET比表面積5～30m²/gであり、次式[1]で表される分散係数(z)が40以下、BET比表面積に対する摩擦帶電量の絶対値が20μC/m²以上であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子。

$$z = Y / 2X \quad \dots [1]$$

(Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲)

【請求項2】 シランカップリング剤および/またはオルガノポリシロキサンによって表面処理された請求項1の非晶質微細シリカ粒子。

【請求項3】 乾式法で表面処理された請求項2の非晶質微細シリカ粒子。

【請求項4】 請求項1、2または3の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項5】 請求項1、2または3の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする感光体表面保護層材料

【請求項6】 請求項1、2または3の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電荷輸送層材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真方式を用いた複写機、プリンター、ファクシミリ、製版システムなどに広く用いられる電子写真用のトナー外添剤ないしトナー内添剤、あるいは電子写真感光体の表面保護層や電荷輸送層材料として好適な非晶質球状シリカ微粒子に関する。より詳しく述べると、電子写真用トナーに外添して流動性の改善や帶電性の制御、あるいは耐熱性や長期保存性の改善、クリーニング特性の制御、キャリアや感光体表面に対する付着性の制御、現像剤劣化挙動の制御などの目的に用いられ、また電子写真用トナーに内添して耐久性改善の目的で用いられ、更には電気的あるいは機械的な負荷がかかる電子写真感光体の表面保護層に微細な凹凸を形成し、接触面積を減少させて耐久性を改善する目的で用いられる材料として好適な非晶質球状シリカ微粒子に関する。

【0002】

【従来技術】 電子写真用トナーの外添剤や内添剤として、流動性の改善や帶電の制御などの目的で微細なシリカ粉末やチタニア等の粉末が従来から用いられている。一般にこれらの平均粒径は0.005～0.040μm前後であり、摩擦帶電量の絶対値は何れも15μC/m²以下である。また、電子写真感光体の表面保護層や電荷輸送層の材料には平均粒径0.005～0.150μmのシリカ粉末が耐久性向上のために用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 近年、電子写真的高速化および高画像化に対応すべく、現像剤の帶電性の迅速

な立ち上がりや、現像剤の劣化挙動を制御する必要性から、帶電性が高くてしかも粒径が大きく、シャープな粒度分布を持った非晶質球状シリカ微粒子が望まれている。ところが、従来の硅酸ナトリウムを原料として製造される温式シリカやシリカゲルはNa₂O等のアルカリ金属酸化物が不純物として混在するのを避けることができず、このため帶電量が低く、かつ帶電量の立ち上がりが遅いと云う欠点があり、耐久性にも問題があった。さらに電子写真材料の添加材として用いられている従来のシリカ粉末は粒度分布がブロードであり、しかも平均粒径がやや微細に過ぎる問題があった。

【0004】 本発明は、電子写真材料の添加材として用いられている従来のシリカ粉末におけるこのような問題を解決したものであって、従来用いられているシリカ粒子よりも平均粒径がやや大きく、シャープな粒度分布を有し、かつ摩擦帶電量が大きい非晶質微細シリカ粒子を提供するものである。

【0005】

【課題を解決する手段】 すなわち、本発明は以下の非晶質微細シリカ粒子に関する。

(1) 硅素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径)0.1～0.7μm、BET比表面積5～30m²/gであり、次式[1]で表される分散係数(z)が40以下、BET比表面積に対する摩擦帶電量の絶対値が20μC/m²以上であることを特徴とする非晶質微細シリカ粒子。

$$z = Y / 2X \quad \dots [1]$$

(Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲)

(2) シランカップリング剤および/またはオルガノポリシロキサンによって表面処理された上記(1)の非晶質微細シリカ粒子。

(3) 乾式法で表面処理された上記(2)の非晶質微細シリカ粒子。

【0006】 さらに本発明は上記非晶質微細シリカ粒子を用いた以下の用途に関する。

(4) 上記(1)、(2)または(3)の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電子写真用現像剤。

(5) 上記(1)、(2)または(3)の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする感光体表面保護層材料

(6) 上記(1)、(2)または(3)の非晶質微細シリカ粒子を用いたことを特徴とする電荷輸送層材料。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を実施形態に基づいて詳細に説明する。本発明のシリカ粒子は、硅素化合物の火炎加水分解によって製造される非晶質シリカ粒子であって、平均粒径(メジアン径)0.1～0.7μm、BET比表面積5～30m²/gであり、次式[1]で表される分散係数(z)が40以下、BET比表面積に対する摩擦帶電量の絶対値が20μC/m²以上のものである。

$$z = Y / 2X \quad \dots [I]$$

ここで、Xはメジアン径、Yは累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲である。式[I]から明らかなように、分散係数(z)は上記シリカ粒子のメジアン径を中心とする分布状態を示し、この値が小さいものほどメジアン径付近に粒度分布が集中している。なお、累積10%未満の粒径範囲、および累積90%を上回る粒径範囲は何れも分布の観察が大きくなるので、累積10%到達粒径から累積90%到達粒径までの粒径範囲Yを基準とする。

【0008】なお、本発明のシリカ粒子に類似する既存のシリカ粒子の分散係数(z)は概ね43%以上であり本発明よりも分布が広い。一方、本発明の微細シリカ粒子は分散係数(z)が40以下であり、従って、粒径がメジアン径付近に集中しており、従来品よりも格段に均一な粒度を有し、容易に単分散可能な粒子である。また、後述の火炎加水分解法によって得られる本発明の非晶質シリカ粒子は高純度である。従って、電子写真用トナーの外添剤や内添剤として好適である。さらに、電子写真用現像剤の材料、感光体表面保護層の材料、電荷輸送層の材料などとして好適である。

【0009】本発明の非晶質シリカ粒子は、以上の平均粒径と比表面積および分散係数を有するので、鉄粉等に対する接触性に優れており、BET比表面積に対する摩擦帶電量として絶対値20 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上の大さな摩擦帶電量を有することができる。なお、従来はシリカ粒子の重量に対する摩擦帶電量を指標としているものが多いが、重量に対する摩擦帶電量では凝集粉の場合、これが分散すると摩擦帶電量が大きく変化し、正確な帶電量を把握し難いと云う問題がある。帶電量は粉末の分散性に大きな影響を与え、また電子写真用現像剤の材料として用いた場合に迅速な帶電の立ち上がりに直結する。本発明の非晶質シリカ粒子はBET比表面積に対する摩擦帶電量の絶対値が20 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 以上であるので電子写真用のトナーに添加したときに分散性が良く、また、迅速な帶電の立ち上がり性を有する現像剤を得ることができる。

【0010】本発明の上記非晶質シリカ粒子は、ガス状の珪素化合物を火炎中に導いて加水分解することにより非晶質シリカ微粒子を製造する方法において、火炎温度をシリカの融点以上、火炎中のシリカ濃度を0.25kg/Nm³以上とし、生成したシリカ粒子をシリカの融点以上の高温下に短時間滞留させることによって製造することができる。

【0011】可燃性ガスおよび支燃性ガスにより火炎を形成し、火炎温度をシリカの融点(1730°C)以上に高め、これに原料ガスを導入して非晶質シリカ粒子を生成させる。原料ガスとしては四塩化珪素、トリクロロシラン、ジクロロシラン、メチルトリクロロシラン等を用いることができ、可燃性ガスとしては水素や水素含有ガス、水素生成ガスを使用することができる。支燃性ガスとして

は酸素や酸素含有ガスを使用することができる。火炎温度がシリカの融点より低いと目的とする粒径のシリカ粒子を得るのが難しい。

【0012】原料ガスの供給量等を制御して火炎中のシリカの濃度を0.25kg/Nm³以上、好ましくは0.25~1.0kg/Nm³程度に調整する。シリカ濃度が0.25kg/Nm³より低いと十分に粒子が成長せず、所望の粒径のものが得られない。一方、シリカ濃度が1.0kg/Nm³を上回るとバーナにシリカが付着しやすくなり、また粒径の制御も難しい。

【0013】生成したシリカ粒子を火炎中(シリカの融点以上の高温下)に短時間滞留させることによってシリカ粒子を成長させ、その粒径を制御する。滞留時間は0.02~0.30秒が適当である。滞留時間が0.02秒未満では粒子の成長が十分ではない。また、滞留時間が0.30秒より長いと生成したシリカ粒子どうしの融着が生じ、さらに反応容器内壁に対するシリカの付着も顕著になるので好ましくない。この滞留時間を確保するため、燃焼バーナの外周部で可燃性ガスを燃焼させることによって輻射で失われる熱量を補うと良い。

【0014】なお、原料ガス、可燃性ガスおよび支燃性ガスに希釈用ガス(空気や窒素ガスなど)を導入して燃焼温度およびガス流速を調整することにより、シリカ粒子の粒径を制御することができる。希釈用ガスの供給量を増加して火炎温度を下げると共にガス流速を高めると、シリカの滞留時間が減少し、粒子の成長が制限されるので比較的粒径が小さく、従って、比表面積の大きなシリカ粒子となる。

【0015】上記製造方法において、シリカ粒子の比表面積(S)とメジアン径(r)は、それぞれ火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積に対して、下記[I][II]式で表される対数曲線に示す関係を有することが見出される。従って、このシリカ濃度(v)と滞留時間(t)を因子としてシリカ粒子の比表面積(S)やメジアン径(r)を制御することができる。すなわち、目的の比表面積やメジアン径に応じて火炎中のシリカ濃度や滞留時間を制御する。

$$S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots [I]$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \quad \dots [II]$$

【0016】上記非晶質シリカ粒子はシランカップリング剤あるいはオルガノポリシロキサンを用いて表面処理することにより摩擦帶電性を安定化することができる。具体的には、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等のシランカップリング剤、あるいは、オルガノポリシロキサン、またはオルガノポリシロキサンを含む変性シリコーンオイル等、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、フェニルシリコーンオ

イルや非反応性シリコーンオイル、反応性シリコーンオイルを用いることができる。

【0017】表面処理方法や条件は限定されない。通常の表面処理方法を用いることができる。例えば、シランカップリング剤やオルガノポリシロキサンの所定量を必要に応じて溶剤と共に金属酸化物粉末に滴下ないし噴霧して十分に分散させた後、50℃以上、好ましくは100℃以上、特に好ましくは100～400℃の加熱温度下で、0.1～5時間、好ましくは1～2時間かけて搅拌し、その後、冷却する乾式処理によって均一に表面処理されたシリカ粒子を得ることができる。

【0018】本発明の非晶質シリカ粒子は以上のような粒度特性(平均粒径、分散係数など)および摩擦帶電特性を有するので、電子写真用現像剤、感光体表面保護層、あるいは電荷輸送層の材料として好適である。

【0019】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に示す。

【実施例1】図1に示すように、原料の珪素化合物を気化して供給するための蒸発器1、原料の珪素化合物ガスを供給する供給管2、可燃性ガスを供給する供給管3、支燃性ガスを供給する供給管4、これらの供給管2～4に接続したバーナー5、火炎加水分解反応を行う反応器6、反応容器6の下流に連結された冷却管7、製造されたシリカ粉末を回収する回収装置8、さらに下流に排ガ

ス処理装置9、排風機10からなる製造装置を用い、以下のようにして非晶質微細シリカ粒子を製造した。なお、反応容器6の内壁は1000℃以上の高温に耐えるようにアルミナ焼瓦で内張りして用いた。

製造工程

支燃性ガス供給管を開いて酸素ガスをバーナーに供給し、着火用バーナー(図示省略)に点火した後、可燃性ガス供給管を開いて水素ガスをバーナーに供給して火炎を形成し、これに四塩化珪素を蒸発器1にてガス化して供給し、表2に示す条件下で火炎加水分解反応を行わせ、生成したシリカ粉末を回収装置8のバグフィルターで回収した。粉末回収後の排ガスは排ガス処理装置9で処理し、排風機10を通じて排気した。原料の四塩化珪素ガス量、水素ガスおよび酸素ガスの量、火炎中のシリカ濃度と滞留時間、生成したシリカ粒子の粒度および分布係数を表1に示した。また、これらのシリカ粒子について、シリカ濃度0.2重量%で鉄粉キャリアに5分間分散させた後に摩擦帶電量を測定した([1kgf/cm²、1分間空素プローブに東芝が社製TB-200で測定した絶対値])。

10 この値を表1に示した。なお、既存品のシリカ粒子の値を対比して示した。また、実施例No.1～No.6、および既存品の粒度分布を図2に示した。

【0020】

【表1】

No.	1	2	3	4	5	6	既存品
製造条件							
四塩化珪素(kg/hr)	200	125	100	100	150	150	
水素ガス(Nm ³ /hr)	90	50	60	60	60	45	
酸素ガス(Nm ³ /hr)	60	28	33	33	33	25	
シリカ濃度(kg/Nm ³)	0.50	0.53	0.41	0.41	0.59	0.63	
滞留時間(sec)	0.012	0.030	0.042	0.078	0.071	0.088	
生成したシリカ粒子							
比表面積(m ² /g)	30.0	19.1	17.7	15.3	13.2	10.7	5.5
メジアン径(μm)	0.195	0.220	0.240	0.269	0.348	0.370	0.65
10%到達粒径(μm)	0.116	0.126	0.132	0.182	0.227	0.244	0.988
90%到達粒径(μm)	0.250	0.280	0.285	0.366	0.454	0.498	0.889
Y : 粒径範囲(μm)	0.184	0.184	0.183	0.204	0.227	0.254	0.599
z : Y/2 X(%)	34.4	85.0	81.9	84.1	82.6	84.8	46.1
摩擦帶電量 [μC/m ²]	20.5	21.0	22.5	27.0	30.0	32.0	15.0

(注) 10%到達粒径および90%到達粒径は何れも累積到達粒径、Xはメジアン径
Yは累積10%到達粒径(A)から累積90%到達粒径(B)までの粒径範囲: Y=B-A
zは分散係数、シリカ濃度は火炎中の濃度、摩擦帶電量は絶対値

【0021】表1および図2に示すように、No.1～6のシリカ粒子は比表面積10.7～30.0m²/g、平均粒径(メジアン径)0.195～0.37μm、分布係数3.1～3.5%、キャリアとの摩擦帶電量の絶対値20.5～32.0であり、何れも本発明の範囲に含まれる。一方、既存品のシリカ粒子は比表面積とメジアン径が本発明の範囲に含まれるものとの分散係数は本発明のシリカ粒子よりも大きく、粒度分布のピークが本発明のシリカ粒

子よりも大きい。また摩擦帶電量の絶対値も小さい。

【0022】No.1～6のシリカ粒子について、火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積に対する比表面積(S)とメジアン径(r)の関係を図3および図4に示した。この結果から、火炎中のシリカ濃度(v)と滞留時間(t)の積は比表面積(S)とメジアン径(r)に対して次式[II][III]の関係にあることが見出された。

$$50 \quad S = 3.52 (v \cdot t)^{-0.4} \quad \dots [II]$$

$$r = 1.07 (v \cdot t)^{0.4} \cdots [11]$$

【0023】【実施例2】表1のNo.1のシリカ微粉末100重量部を用い、これをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、オルガノポリシロキサン5重量部を滴下し、300°Cで1時間加熱攪拌した後に冷却した。このシリカ粉末について、実施例1と同様にして鉄粉キャリアとの摩擦帶電量の絶対値を測定したところ25.2 μC/m²であった。また、透過率法による疎水率は95%、BET比表面積は2.0 m²/gであり、カーボン量は1.5重量%であった。このシリカ微粉末と市販のシリカ粉末【日本7ID社製品RI200】を負帯電性7 μmトナー【東芝ミル社製品K-30】に各々0.5%添加して攪拌混合し、トナー組成物を調製した、この流動性を測定したところ45 μmスクリーンの通過率が83%であり、優れた流動性を有していた。さらに、このトナー組成物(4重量%)とフェライトキャリア(9.6重量%、FS-02)とを1分間摩擦帶電させたもの、120分間摩擦帶電させたものについて、プローフ帶電量測定装置(東芝ミル社製品TB-220)を用い、摩擦帶電量をおののの測定してその比を求めたところ、帶電量の比は1.1であり、摩擦時間の相違による帶電量の変動は少ないと確認された。次に、上記トナー組成物を用い市販の複写機によって5万枚複写したところ、画像の濃度変化、かぶり、白抜けなどの画像不良は無く、良好な画像特性を示した。また、複写後の感光体表面をマイクロスコープ(ヰ-ソス社製品VH-6000)で観察したが、損傷は特に見当たらず良好であった。

【0024】【実施例3】表1のNo.6のシリカ微粉末100重量部を用い、これをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)5重量部を滴下し、200°Cで3時間加熱攪拌した後に冷却した。このシリカ粉末について、実施例1と同様にして鉄粉キャリアとの摩擦帶電量の絶対値を測定したところ47.6 μC/m²であった。また透過率法による疎水率は98%、BET比表面積は8 m²/gであり、カーボン量は0.15重量%であった。このシリカ微粒子を用い実施例2と同様にしてトナー組成物を調製した。このトナー組成物の45 μmスクリーンの通過率は90%であり、良好な流動性を示した。また、このトナー組成物につい

て実施例2と同様にして1分間摩擦帶電させたものと120分間摩擦帶電させたものとの帶電量の比を測定したところ、この帶電量の比は1.2であり、摩擦時間の相違による帶電量の変動は少ないと確認された。さらに、このトナー組成物を用い実施例2と同様にして5万枚複写したところ、画像の濃度変化、かぶり、白抜けなどの画像不良は無く、良好な画像特性を示した。また、複写後の感光体表面に損傷は特に見当たらず良好であった。

10 【0025】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、平均粒径(メジアン径)0.1~0.7 μmおよび比表面積が5~30 m²/gであって、分散係数(z)40%以下のシャープな粒度分布を有するシリカ微粒子を得ることができる。このシリカ微粒子は真球に近い粒子形状を有し、しかも粒径が格段に均一である。従って、摩擦帶電を生じ易く、強帶電性が得られる。また、シリカ粒子が高純度であること、および粒子表面に細孔が殆どないので水分の吸着が極めて少なく、帶電の立ち上がりが迅速であり、その帶電性を長時間維持することができる。さらに、粒径が大きいために長期間の分散でもトナー内部に埋没せず、感光体表面の保護層と紙との接点改善など、電子写真用現像剤、感光体表面保護層、あるいは電荷輸送層の材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製造方法を実施する製造装置の構成図

【図2】 本発明のシリカ微粒子と既存品の粒度分布を示すグラフ

30 【図3】 本発明に係るシリカ粒子の比表面積の関係式を示すグラフ

【図4】 本発明に係るシリカ粒子のメジアン径の関係式を示すグラフ

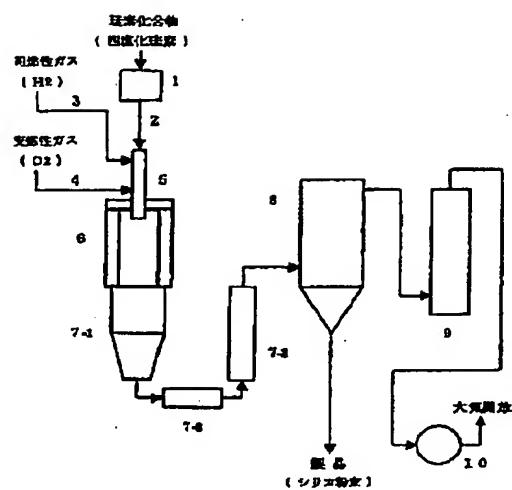
【符号の説明】

1-蒸発器、2-原料ガスの供給管、3-可燃性ガスの供給管、4-支燃性ガスの供給管、5-燃焼バーナー、6-反応容器、7-冷却管、8-回収装置、9-排ガス処理装置、10-排風機。

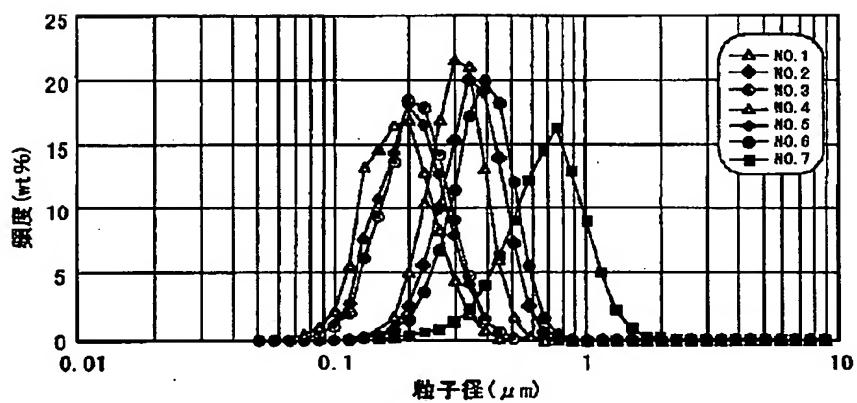
(6)

特開2002-154820

【図1】



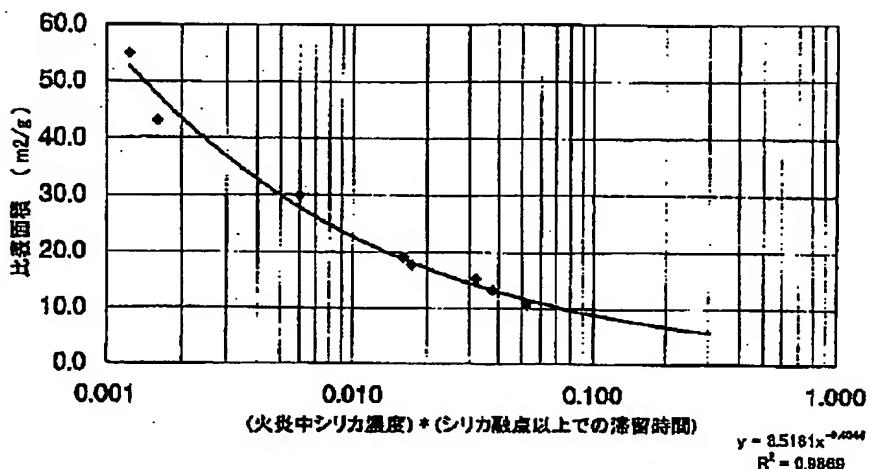
【図2】



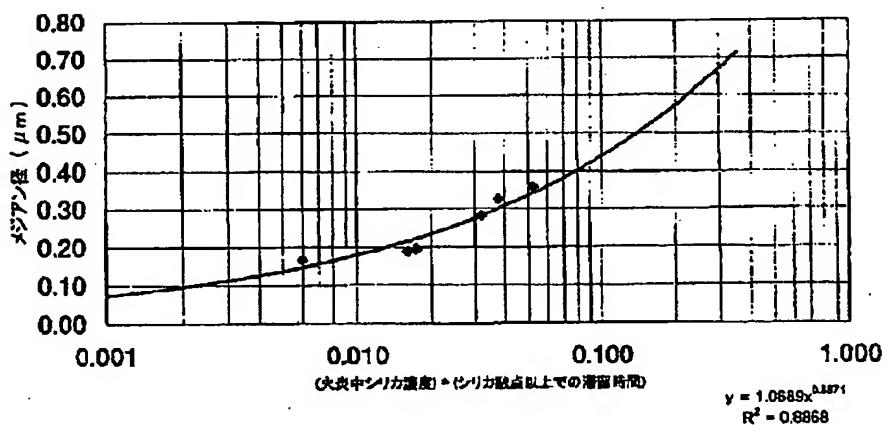
(7)

特開2002-154820

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7

G 03 G 9/08

識別記号

375

F I

G 03 G 9/08

マークド（参考）

375

(8)

特開2002-154820

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA08 CA26 CB13 EA01
EA05 EA10
ZH068 AA04 AA14 BA58 BB34 CA06
4G072 AA25 BB05 BB13 DD05 GG01
GG02 HH07 HH28 HH30 JJ03
LL01 QQ09 RR05 RR11 RR30
TT01 TT06 TT30 UU30